

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/20655 A1

(51) 国際特許分類: C08L 9/00, 7/00, 13/00, C08J 3/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07743

(22) 国際出願日: 2001 年 9 月 6 日 (06.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2000-270834 2000 年 9 月 6 日 (06.09.2000) JP  
特願 2000-403360 2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) JP

特願 2000-403361 2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエス  
アール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 Tokyo  
(JP). 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE COR-  
PORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋 1  
丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金野智久  
(KONNO, Tomohisa) [JP/JP]. 宇田川良行 (UDAGAWA,Yoshiyuki) [JP/JP]. 但木稔弘 (TADAKI, Toshihiro)  
[JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地 2 丁目 11 番  
24 号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 近  
藤 肇 (KONDO, Hajime) [JP/JP]; 〒187-0031 東京  
都小平市小川東町 3-5-10-102 Tokyo (JP). 柳澤和宏  
(YANAGISAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒187-0031 東京  
都小平市小川東町 3-5-9-201 Tokyo (JP).(74) 代理人: 杉村興作, 外 (SUGIMURA, Kosaku et al.); 〒  
100-0013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビ  
ルディング Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: DIENE RUBBER/INORGANIC COMPOUND COMPOSITE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND  
RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ジエン系ゴム・無機化合物複合体およびその製造方法並びにゴム組成物

(57) Abstract: A diene rubber/inorganic compound composite which comprises a diene rubber, silica and at least one inorganic  
compound selected from the compound represented by the formula (I):  $wM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ , wherein M represents a metal, a metal  
oxide or a metal hydroxide of at least one metal selected from among Al, Mg, Ti and Ca, and w, x, y and z are a number of 1 to 5, a  
number of 0 to 10, a number of 2 to 5 and a number of 0 to 10, respectively; and a rubber composition comprising the composite and  
a crosslinking agent.

(57) 要約:

ジエン系ゴムとシリカおよび式 (I):  $wM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$  (式中の  
M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又  
は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2  
~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物から選ばれる少なくとも一  
種の無機化合物とからなるジエン系ゴム・無機化合物複合体、および該複合体と、  
架橋剤とを含むゴム組成物を提供する。



WO 02/20655 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

ジエン系ゴム・無機化合物複合体およびその製造方法並びにゴム組成物

技術分野

本発明は、ジエン系ゴム・無機化合物複合体およびその製造方法並びに該複合体を含むゴム組成物、更に詳しくは、無機化合物粒子が均一に分散された、耐摩耗性及び引張強度に優れるゴム製品を提供できるゴム組成物に関する。本発明は、特にタイヤトレッド等のタイヤ用ゴムの他、ベルト、ゴムロール、ホース等の各種ゴム製品に利用される。

背景技術

近年、タイヤ用ゴム組成物においては、補強剤としてシリカ等の無機充填剤を使用するか、或いは無機充填剤とカーボンブラックとを併用する方法が提案されている。無機充填剤、或いは無機充填剤とカーボンブラックとを含むゴム組成物よりなるタイヤトレッドは、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性に優れる。しかし、加硫ゴムの耐摩耗性及び引張強度等が劣るという問題がある。

特に、シリカを無機充填剤として用いる場合、共役ジエン系ゴムとの親和性を高めるために、シリカと親和性のある官能基を導入した共役ジエン系ゴムを用いることが従来より検討されている。例えば、ヒドロキシシル基を導入した共役ジエン系ゴム（WO 96/23027 号公報）、アルコキシシリル基を導入した共役ジエン系ゴム（特開平 9-208623 号公報）、及びアルコキシシリル基とアミノ基又はヒドロキシシル基を導入した共役ジエン系ゴム（特開平 9-208633 号公報）が提案されている。しかし、これらの官能基を導入した共役ジエン系ゴムの多くはシリカとの相互作用が強いため、シリカと混合する際にシリカの分散不良が生じたり、加工時の発熱が大きく、加工性に劣る等の問題を有している。

特に、共役ジエン系ゴムと無機充填剤とを乾式混練してゴム組成物を得る場合には、該ゴム中に無機充填剤が十分に分散しないので、十分に優れた耐摩耗性等の特性がでないという問題があった。

一方、特開昭 59-49247 号公報等には、補強剤であるカーボンプラックの混練工程の簡素化、或いはゴムへの分散性の改良のために、ラテックス等のゴムが分散した水系分散液にカーボンプラックを配合し、分散させた後、凝固させてカーボンプラックマスターバッチを調製する方法が提案されている。そして、この方法によりシリカのマスターバッチを調製することも試みられているが、実際には親水性の大きいシリカは凝集し難く、ゴム成分のみが先に凝集して析出し、均一なマスターバッチとすることは容易ではない。

更に、シリカ又はカーボンプラックの代わりに、水酸化アルミニウム粉末のみをゴム用補強充填剤として使用し、これをゴム成分と乾式混練してゴム組成物を得ることが知られている（特開 2000-204197 号の従来技術欄参照）。しかし、このゴム組成物は耐摩耗性に劣るという問題がある。

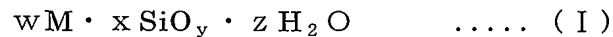
また、ゴム組成物の改良として、(1) シリカおよび／またはカーボンプラックと水酸化アルミニウムを併用したもの（特開 2000-204197 号、特開 2000-302914 号）、および (2) シリカと水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を併用したもの（特開平 11-181155 号）も知られている。しかし、これらにおいても、各所定原料粉末を乾式混練してゴム組成物を作製しており、水酸化アルミニウム等が十分に分散しないので、必ずしも十分な耐摩耗性及び引張強度を発現しないという問題がある。

#### 発明の開示

本発明は、上述した従来技術の問題を解決するものであり、ジエン系ゴムが分散した水系分散液とシリカ、水酸化アルミニウム、カオリン等の無機化合物の水系分散液または無機塩類の水溶液等とを混合する工程を経て得られたジエン系ゴム・無機化合物複合体、および、該複合体を含み、無機化合物が均一に分散され

且つ耐摩耗性及び引張強度に優れるゴム製品を製造できるゴム組成物を提供することを目的とする。

本発明の第一の特徴は、ジエン系ゴムとシリカおよび次式 (I) :



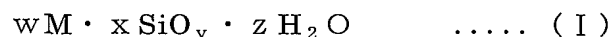
(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記無機化合物の水系分散液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体 (以下、単に「複合体」ともいう) にある。

本発明の第二の特徴は、ジエン系ゴムと上記式 (I) で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式 (I) の無機化合物を形成可能な無機塩類の水溶液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体にある。

本発明の第三の特徴は、ジエン系ゴムと上記式 (I) で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式 (I) の無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体にある。

本発明の第四の特徴は、ジエン系ゴムの水系分散液と、無機化合物の水系分散液とを混合することを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法にある。

本発明の第五の特徴は、ジエン系ゴムの水系分散液をシリカおよび次式 (I) :



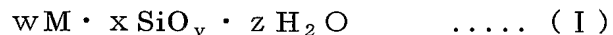
(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物から選ばれる少なく

とも一種の無機化合物の水系分散液とを混合する工程を含むことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法にある。

本発明の第六の特徴は、ジエン系ゴムの水系分散液を上記式（I）で表される無機化合物を形成可能な無機塩類の水溶液とを混合する工程を含むことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法にある。

本発明の第七の特徴は、ジエン系ゴムの水系分散液を上記式（I）で表される無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を含むことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法にある。

本発明の第八の特徴は、ジエン系ゴムとシリカおよび次式（I）：



（式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1～5 の数、0～10 の数、2～5 の数、及び 0～10 の数である）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記無機化合物の水系分散液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体と、架橋剤とを含むことを特徴とするゴム組成物にある。

本発明の第九の特徴は、ジエン系ゴムと上記式（I）で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式（I）の無機化合物を形成可能な無機塩類の水溶液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体と、架橋剤とを含むことを特徴とするゴム組成物にある。

本発明の第十の特徴は、ジエン系ゴムと上記式（I）で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式（I）の無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体と、架橋剤とを含むことを特徴とするゴム組成物にある。

本発明に用いる「ジエン系ゴム」は、ゴムを構成する単量体単位として共役ジエン系単量体単位を有しているものであり、特に限定はされないが、天然ゴム、

ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ブタジエンーイソブレン共重合ゴム、ブタジエンスチレンーイソブレン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルスチレンーブタジエン共重合ゴム、クロロプレングム等が挙げられる。これらゴムのうち、特に乳化重合により共役ジエン系単量体、及び必要に応じて芳香族ビニル単量体、オレフィン性不飽和ニトリル単量体を重合させたものが好ましく、乳化重合ブタジエンゴム、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、乳化重合アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、乳化重合アクリロニトリルスチレンーブタジエン共重合ゴムを例示することができる。また、ジエン系ゴムは油展型であっても非油展型であってもよい。

本発明に用いる「ジエン系ゴムの水系分散液」としては、乳化重合により得られるジエン系ゴムラテックスが好ましい。このジエン系ゴムラテックスは、ジエン系ゴムの粒子が水系媒体に分散されたものであり、天然ゴムラテックス、ジエン系合成ゴムを再乳化させたエマルジョン、水系媒体中で重合することにより生成するジエン系合成ゴムエマルジョンおよびジエン系合成ゴム分散液等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で、あるいはジエン系ゴムの種類若しくは水系分散液の種類を問わず、2種類以上を組み合わせ用いることができる。

共役ジエン系単量体（以下、「共役ジエン」ともいう。）としては、例えば 1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソブレン等が挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエン、イソブレンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

芳香族ビニル単量体としては、極性基を有さない芳香族ビニル化合物が用いられ、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチル

スチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等を挙げることができる。これらの中でも、スチレンが好ましい。芳香族ビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

オレフィン性不飽和ニトリル単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられ、これらニトリル基を有する単量体は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

また、ジエン系ゴムとして、ヘテロ原子を含有する極性基を含むジエン系ゴムとすることができる。これは、無機化合物の分散性及び補強効果の点から好ましい。

ヘテロ原子としては、周期律表の第2周期ないし第4周期で、かつ第5B族又は第6B族に属する原子であり、具体的には、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、珪素原子等が挙げられる。これらの中でも、窒素原子、酸素原子等が好ましい。かかるヘテロ原子を含有する極性基としては、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、更には、含酸素複素環基、含窒素複素環基、含硫黄複素環基等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、カルボキシ基、エポキシ基、スルフィド基、スルホニル基、アミノ基、含窒素複素環基、アルコキシシリル基が好ましく、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシ基、含窒素複素環基、アルコキシシリル基が更に好ましく、特にヒドロキシル基またはアミノ基が最も好ましい。

上述した極性基を含有するビニル系単量体としては、分子内に少なくとも一つの極性基を有する重合性単量体であれば特に制限はされない。具体的には、例えば、ヒドロキシル基含有ビニル系単量体、アミノ基含有ビニル系単量体、ニトリ

ル基含有ビニル系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体等が挙げられ、好ましくはカルボキシル基含有ビニル系単量体、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体、アミノ基含有ビニル系単量体等である。これらの極性基含有ビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これら極性基含有ビニル系単量体のうち、ヒドロキシル基含有ビニル系単量体としては、1分子中に少なくとも1個の第1級、第2級又は第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。かかるヒドロキシル基含有ビニル系単量体としては、例えば、それぞれヒドロキシル基を含有する不飽和カルボン酸系単量体、ビニルエーテル系単量体、ビニルケトン系単量体等が挙げられ、これらの中でも、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体が好適である。ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタアクリル酸等のエステル化合物である。

ヒドロキシル基を含有する重合性単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位数は、例えば、2~23）のモノ（メタ）アクリレート類、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチ

レン、*m*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物、(メタ)アリルアルコール等が挙げられる。これらのうちでは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物が好ましい。これらのヒドロキシル基含有重合性単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

また、ニトリル基を含有する重合性単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらニトリル基含有ビニル系単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

更に、アミノ基含有ビニル系単量体としては、1分子中に第1級、第2級及び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有する重合性単量体が挙げられる。これらの中でも、第3級アミノ基含有ビニル系単量体(ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、第3級アミノ基含有ビニル芳香族化合物等)が特に好ましい。これらのアミノ基含有ビニル系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

第1級アミノ基含有ビニル系単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタアクリルアミド、*p*-アミノスチレン、アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

第2級アミノ基含有ビニル系単量体としては、例えば、(1)アニリノスチレン類、例えば、アニリノスチレン、 $\beta$ -フェニル-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -シアノ-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -シアノ- $\beta$ -メチル-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -クロロ-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -メトキシカルボニル-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -カルボキシ-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -メトキシカルボニル-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -ホルミル-*p*-アニリノスチレン、 $\beta$ -ホルミル

ーβーメチルーpーアニリノスチレン、αーカルボキシーβーカルボキシーβーフェニルーpーアニリノスチレン等、(2) アニリノフェニルブタジエン類、例えば、アニリノフェニルブタジエン及びその誘導体で、その具体例としては、1ーアニリノフェニルー1, 3ーブタジエン、1ーアニリノフェニルー3ーメチルー1, 3ーブタジエン、1ーアニリノフェニルー3ークロロー1, 3ーブタジエン、3ーアニリノフェニルー2ーメチルー1, 3ーブタジエン、1ーアニリノフェニルー2ークロロー1, 3ーブタジエン、2ーアニリノフェニルー1, 3ーブタジエン、2ーアニリノフェニルー3ーメチルー1, 3ーブタジエン、2ーアニリノフェニルー3ークロロー1, 3ーブタジエン等、(3) Nーメチル(メタ)アクリルアミド、Nーエチル(メタ)アクリルアミド、Nーメチロールアクリルアミド、Nー(4ーアニリノフェニル)メタアクリルアミド等のNーモノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

第3級アミノ基含有ビニル系単量体としては、例えば、N, Nージ置換アミノアルキルアクリレート、N, Nージ置換アミノアルキルアクリルアミド、N, Nージ置換アミノ芳香族ビニル化合物及びピリジン基を有するビニル化合物等が挙げられる。

上記N, Nージ置換アミノアクリレートとしては、例えば、N, Nージメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, Nージメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, Nージメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, Nージメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, Nージエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, Nージエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, Nージエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、NーメチルーNーエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, Nージプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, Nージブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, Nージブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, Nージブチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, Nージヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, Nージオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のア

クリル酸又はメタクリル酸のエステル等が挙げられる。これらの中でも、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が好ましい。

上記 N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミドとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタアクリルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジオクチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が好ましい。

上記 N, N-ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物としては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジエチルアミノエチルスチレン、N, N-ジプロピルアミノエチルスチレン、N, N-ジオクチルアミノエチルスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。

また、アミノ基の代わりに含窒素複素環基を用いてもよい。その含窒素複素環と

しては、例えば、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。また、ピリジル基を有するビニル化合物としては、例えば 2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。これらの中でも、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンが好ましい。

エポキシ基を含有する重合性単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらエポキシ基含有単量体は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

カルボキシル基を含有する重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類、フタル酸、こはく酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有不飽和化合物とのモノエステル等の遊離カルボキシル基含有エステル類及びその塩等が挙げられる。これらのうちでは、不飽和カルボン酸類が好ましい。これらカルボキシル基含有単量体は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

アルコキシシリル基を含有する重合性単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、

(メタ) アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジベジロキシシラン、 $\gamma$ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルベジロキシシラン等が挙げられる。また、アルコキシシリル基含有ビニル系単量体としては、例えば、特開平 7-188356 号公報で開示されるトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1, 2-ヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらアルコキシシリル基含有単量体は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

ジエン系ゴム中の単量体の結合量は、要求される特性に応じて適宜選択され、共役ジエン単量体の結合量は通常 40~100 質量%、好ましくは 50~90 質量%、より好ましくは 60~85 質量%の範囲であり、芳香族ビニル単量体の結合量は通常 0~60 質量%、好ましくは 10~50 質量%、より好ましくは 15~40 質量%の範囲である。また、ヘテロ原子含有の極性基を含有する単量体よりなるジエン系ゴムの場合、極性基含有単量体の結合量は極性の大きさに応じて適宜選択されるが、通常 0.01~20 質量%であることが好ましい。極性基を含有する単量体の結合量が 0.01 質量%未満であると、たとえ大きな極性を有する単量体であっても、無機化合物との相互作用が小さく、十分な効果が得られにくい。一方 20 質量%を超えて含有する場合には、無機化合物と強く凝集して加工が困難となる。各単

量体を上述した範囲の結合量で含有する共重合体ゴムラテックスを用いた場合には、耐摩耗性、更には発熱性とウェットスキッド抵抗の特性を高度にバランスさせたゴム組成物が得られる。

ジエン系ゴムの重合方法は特に限定されず、ラジカル重合法、アニオン重合法、配位アニオン重合、カチオン重合等が挙げられる。ラジカル重合法としては、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等があるが、本発明ではジエン系ゴムラテックスを用いるため、重合終了時に安定な乳化分散液が得られる乳化重合法が特に好ましい。この乳化重合は通常の方法を用いることができ、所定の単量体を乳化剤の存在下に水系媒体中で乳化させ、ラジカル重合開始剤により重合を開始し、所定の重合転化率に達した後、重合停止剤にて重合を停止する方法等が挙げられる。

乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、ふっ素系の界面活性剤を使用することもできる。これらの乳化剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数 10 以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩等が用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸のカリウム塩及びナトリウム塩等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド及びジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリルにより代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムにより代表される無機過酸化物、及び該過酸化物と硫酸第一鉄との組み合わせにより代表されるレドックス系触媒等を用いこともできる。これらのラジカル重合開始剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用することもできる。

ジエン系ゴムの分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、ターピノーレン及びγ-テルピネン類等を使用することができる。

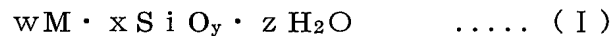
ジエン系ゴムの重合において、各々の単量体、乳化剤、ラジカル重合開始剤及び連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に連続的或いは間欠的に追加し、添加してもよい。この重合は、たとえば、酸素を除去した反応器を用いて 0～100℃で行うことができ、0～80℃の重合温度で行うことが好ましい。重合反応途中で温度或いは攪拌等の操作条件等を適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。また、単量体、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等の一部を、特定の重合転化率において追加添加する方法を採用してもよい。

また、重合転化率が大きくなるとゲル化する傾向が認められるため、重合転化率は 80%以下に抑えることが好ましく、特に、重合転化率 30～70%の範囲で重合を停止することが好ましい。重合の停止は、所定の重合転化率に達した時点で、重合停止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノン等のキノン化合物等が用いられる。重合停止後、反応系から必要に応じて水蒸気蒸留等の方法により未反応単量体を除去することにより、本発明で使用するジエン系ゴムラテックスを得ることができる。

このジエン系ゴムラテックスは、ゴム用伸展油を分散させて用いることができる。ゴム用伸展油としては特に限定されず、例えば、ナフテン系、パラフィン系、芳香族系のプロセスオイルを使用することができる。ジエン系ゴムラテックスに分散させるゴム用伸展油の量比は、ジエン系ゴムラテックスに含まれるジエン系ゴムの 100 質量部とした場合に、5～100 質量部、特に 10～60 質量部とすることが好ましい。

本発明で用いるジエン系ゴムは、ムーニー粘度  $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$  が 10～200 の範囲にあることが好ましく、30～150 であることがより好ましい。ムーニー粘度が 10 未満であると、耐摩耗性を始めとする物性が十分でなく、200 を超える場合には、作業性が悪く、混練することが困難となる。該ムーニー粘度は非油展ゴムのものであっても、伸展油を添加した油展ゴムの状態であってもよい。

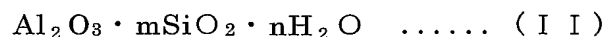
上記ジエン系ゴムと混合すべき無機化合物としては、シリカおよび次式 (I) :



(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1～5 の数、0～10 の数、2～5 の数、及び 0～10 の数である) で表される化合物が用いられる。尚、式 (I) の化合物は無機化合物で、金属自体は含まれない。

式 (I) の化合物の具体例としては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ等のアルミナ ( $Al_2O_3$ )、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ )、水酸化マグネシウム ( $Mg(OH)_2$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ )、酸化アルミニウムマグネシウム ( $MgO \cdot Al_2O_3$ )、ルチル、アナターゼ等のチタン白 ( $TiO_2$ )、チタン黒 ( $TiO_{2n-1}$ )、焼成クレー ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )、カオリン ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ )、パイロフィライト ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ )、ベントナイト ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ )・タルク ( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ )、アタパルジャイト ( $5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$ )、ケイ酸マグネシウムカルシウム ( $CaMgSiO_4$ )、ケイ酸アルミニウム ( $Al_2SiO_5$ ,  $Al_4 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$  等)、ケイ酸マグネシウム ( $MgSiO_3$ )、ケイ酸カルシウム ( $CaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$ )、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が挙げられる。

また、式 (I) の化合物のうち、次式 (II) :



(式中の  $m$  は 0~4 の数、 $n$  は 0~4 の数である) で表される化合物が特に好ましい。かかる化合物の具体例としては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ等のアルミナ、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム、焼成クレー、カオリン、パイロフィライト、ベントナイト等が挙げられる。

また、シリカは特に制限がなく、一般的にゴム組成物の充填剤として用いられるシリカを用いることができる。具体的には、窒素吸着比表面積 (BET 値) が  $50 \sim 650 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $100 \sim 400 \text{ g/m}^2$  であるシリカが好ましい。

本発明に用いる無機化合物は、その粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $3 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。無機化合物の粒径が大きくなると、ゴムの耐破壊特性、耐摩耗性が低下する傾向にあり、好ましくない。

また、本発明で用いる無機化合物粉体は、単独又は 2 以上を混合して用いることもできる。

本発明の製造方法によって得られるジエン系ゴム・無機化合物複合体中の無機化合物の導入量は、該複合体中のジエン系ゴム 100 質量部当たり、5~200 質量部の範囲にあることが好ましい。導入量が 5 質量部未満である場合、濡れた路面でのグリップ性能の改良が得られにくい。一方、導入量が 200 質量部を超える場合は、ジエン系ゴム中への無機化合物の分散性が悪化し、複合体が著しく固くなり、複合体の製造が困難となる等の問題が生じるので、好ましくない。

本発明において、「無機化合物の分散液」とは、上述した無機化合物を水等の水性媒体中に攪拌により分散させたものとすることができる。例えば、前述の無機化合物、たとえばシリカ ( $\text{SiO}_2$ )、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -アルミナ等のアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナー水和物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )、酸化アルミニウムマグネシウム ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}$

$_2O_3$ )、ルチル、アナターゼ等のチタン白 ( $TiO_2$ )、チタン黒 ( $TiO_{2n-1}$ )、焼成クレー、カオリン、パイロフィライト、ベントナイト、タルク、アタパルジャイト、ケイ酸アルミニウム ( $Al_2SiO_5$ ,  $Al_4 \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$  等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム・アルミノケイ酸塩等の市販の粉末を、水等の水性媒体中にせん断攪拌により微細に分散させたものとする事ができる。その際に、例えばコロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー、ダイノミル、ボールミル、チューブミル、スーパーミキサー等を用いることができる。

また、「無機化合物の分散液」としては、式 (I) の無機化合物を形成可能な無機塩類の水溶液に酸又はアルカリを添加して調製されたものとする事もできる。即ち、該無機化合物の分散液の具体的な調製方法としては、(1) 塩基性アルミニウム塩を加熱してゲル化し、これを塩基で中和して得たもの、又は (2) 塩化アルミニウム等のアルミニウム塩とアルミン酸塩とを加えて中和して得られるようなアルミナゲル、又は (3) アルミン酸塩を鉍酸類と反応させるか、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩を苛性ソーダ等のアルカリと反応させることにより生ずる水酸化アルミニウムの沈殿を、同様に水等の水性媒体中にせん断攪拌により微細に分散させたものとする事もできる。

無機塩類としては、式 (I) の無機化合物を形成可能なものであれば特に限定されず、金属塩及び金属のオキソ酸塩から選ばれる少なくとも 1 種の無機塩類とすることができる。例えば、(1) 塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等のアルミニウム塩等、(2) 亜硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム (六水和物)、硝酸マグネシウム (六水和物)、硫酸マグネシウム、三塩化チタン、四塩化チタン等、(3) アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩 (アルミニウムのオキソ酸塩) 等が挙げられる。そして、この水溶液を調製し、必要に応じ水溶液の pH を鉍酸類、アルカリにて調整し、これを

ジエン系ゴムラテックスと混合する。かかる化合物は、1 種単独でも、2 種以上の混合物として用いてもよい。

また、特公昭 40-8409 公報等に記載されているような方法により、アルミン酸ナトリウムや硫酸アルミニウム等から調製したアルミナゲルを解膠して調製したアルミナゾルを水系分散液として用いることもできる。

更に、「無機化合物の分散液」としては、式 (I) の無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液に水、酸又はアルカリを添加して調製されたものとすることができる。有機金属化合物としては、各金属のアルコキサイド、例えば、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、又はそれらの少なくとも 1 つが塩素等の加水分解可能なハロゲン等で置換された有機金属化合物、アルキルシリケート等が挙げられる。また、有機金属化合物の液とは、主に有機溶媒による溶解液のことであり、有機溶媒としては水溶性のメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン等を使用することが好ましい。この有機金属化合物の液を水と反応させて有機金属化合物を加水分解するか、又はその加水分解物を縮合することにより、無機化合物を形成することができる。有機金属化合物と水との反応に際しては、縮合反応を促進するために、必要に応じて酸又はアルカリを単独でまたは水溶液として添加することができる。また、この有機金属化合物の液と上述した無機塩類の水溶液を混合して無機化合物の分散液を調製してもよい。

また、「無機化合物の分散液」としては、式 (I) に示される金属（例えば Al 等）にアルカリ（例えば、水酸化ナトリウム水溶液等）を添加して反応させて調製されたものとすることができる。この場合において、1 種の金属を用いてもよいし、2 種以上のものを用いてもよい。

そして、上述した無機化合物の水系分散液をジエン系ゴムの水系分散液と混合

する。ここで水系分散液と称するは、ゴム成分や無機化合物が水に完全に溶解している必要はなく、乳化重合後の混濁液や無機化合物のコロイダル溶液を含むものとする。

特に、無機化合物の水系分散液のpHは、8.5～11または2～4であることが好ましい。この場合、他の配合薬品等と混合してゴム組成物を形成する前に、pHを再調整することが望ましい。

また、かかる水系分散液に、ケイ素塩（塩化ケイ素等）及び／又はケイ素のオキソ酸塩（ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩）を加えることもできる。この場合、ケイ酸塩とアルミニウム塩もしくはアルミン酸塩は同一の水溶液としてラテックスと混合しても良いし、それぞれ別の水溶液を調整し、それぞれをラテックスと混合しても良い。

いずれにしても、本発明にかかわるジエン系ゴム・無機化合物複合体は、上述したように、ジエン系ゴムの分散液と無機化合物の分散液とを混合するか、ジエン系ゴムの水系分散液と、式（I）の無機化合物を形成可能な無機塩類の水溶液又は式（I）の無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を経て製造されたものとすることができる。

次いで、通常、ジエン系ゴム水系分散液と無機化合物水系分散液あるいは無機化合物水溶液の混合物から、ジエン系ゴム・無機化合物複合体を取り出す。ジエン系ゴム水系分散液と無機化合物水系分散液あるいは無機化合物水溶液の混合液からジエン系ゴム・無機化合物複合体を取り出す方法としては、たとえば一般的な凝固方法と同様にして凝固物として取り出す方法、水系媒体を加熱、減圧等の方法により除去する方法を用いることができる。より均一なジエン系ゴム・無機化合物複合体とできる点において前者が好ましい。それぞれの方法においては、必要に応じて事前に混合液のpHを調整しても良い。更に、通常用いられるゴム用伸展油の乳化物を混合し、油展ゴム・無機化合物複合体として取り出すこともできる。

凝固方法としては、例えば、電解液構成成分である（１）塩化ナトリウム、塩化カリウム、（２）カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の多価金属の塩、例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等、および／または（３）必要に応じ塩酸、硝酸、硫酸等を添加することにより、ジエン系ゴム・無機化合物複合体をクラムとして凝固させることができる。これらのうち、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の多価金属の塩が好ましく、特に塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムが好ましい。これらは１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用することもできる。

この際に、微細な無機化合物を高分子凝集剤（アニオン系、ノニオン系及びカチオン系のうち特にアニオン系、ノニオン系）等を用いて凝集させることもできる。この場合、ジエン系ゴム・無機化合物複合体をクラムとして凝固させる、すなわち共凝固させる際の温度、pH等は特に限定されないが、生成されたジエン系ゴム・無機化合物複合体に残留する無機塩を低減するためには、温度を10℃以上とし、pH値を2～14（特に酸性側、例えばpH3～6）の範囲内に制御することが好ましい。

ジエン系ゴムと無機化合物とを共凝固させた後、凝固物を乾燥する方法は特に限定されない。例えば、凝固物を水洗する等により、乳化剤、電解質などを除去し、次いで、熱風乾燥、真空乾燥等により水分を除去する方法がある。これによって、ジエン系ゴムに無機化合物が均一に分散した複合体を製造することができる。また、混合物から水系媒体を除去する方法としては、混合液をキャスト乾燥させた後、真空乾燥する方法、ドラムドライヤーによる乾燥方法等も挙げられる。

本発明の方法によって製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体を実用に供する場合、これに通常加硫剤を含む架橋剤等を配合してゴム組成物とするが、更に他のゴム成分、補強用充填剤、他の充填剤、カップリング剤、加硫促進剤、脂

肪酸類等を配合することができる。

本発明のゴム組成物に配合される架橋剤には、硫黄、その他の硫黄含有化合物等の加硫剤、又は過氧化物等の非硫黄系架橋剤が含まれるが、前者の加硫剤、そのうち特に硫黄が好ましい。この架橋剤は、ゴム成分を 100 質量部とした場合に、通常 0.5～10 質量部、特に 1～6 質量部配合することが好ましい。

本発明のゴム組成物に配合する他のゴム成分は、特に限定されないが、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブタジエンーイソprene共重合ゴム、ブタジエンースチレンーイソprene共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合ゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロpreneゴム等を使用することができる。更に、本発明で用いるヘテロ原子を含有する極性基を含むジエン系ゴムを、他のゴム成分として追加して使用することもできる。

補強用充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、前記式 (I) で表される無機充填剤等が挙げられる。カーボンブラックとしては、製造方法によりチャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラック等があるが、いずれのものも使用することができる。このカーボンブラックは窒素吸着比表面積 (BET 値) が  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、且つジブチルフタレート吸油量 (DBP) が 90 ミリリットル/100g 以上のものが好適である。

BET 値が  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  未満では十分な耐摩耗性が得られにくく、BET 値があまり大きすぎると、低燃費性が悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、BET 値のより好ましい範囲は、 $90 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$  である。尚、BET 値は ASTM D3037-88 に準拠して測定した値である。更に、DBP 値が 90 ミリリットル/100g 未満では、十分な耐摩耗性が得られにくく、また DBP 値があまり大きすぎると、ゴム組成物の破断時伸びが悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、DBP 値のより好ましい範囲は、100～180 ミリリットル/100g である。尚、DBP 値は JIS K6221-1982 (A 法) に準拠して測定した値で

ある。

シリカは、特に制限されず、従来ゴム補強用として慣用されているもの、例えば、乾式法シリカ、湿式法シリカ（含水ケイ酸）等の中から適宜選択して用いることができるが、湿式法シリカが好適である。シリカは、耐摩耗性及び低燃費性等を考慮すると、窒素吸着比表面積（BET 値）が  $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあるものが好適である。尚、BET 値は  $300^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥後、ASTM D4820-93 に準拠して測定した値である。

本発明においては、カーボンプラックのみを用いてもよいし、またシリカのみを用いてもよく、或いはカーボンプラックとシリカを併用してもよい。また、補強用充填剤の配合量は、耐摩耗性、ウェット性能及び低燃費性のバランス等の面から、ゴム成分 100 質量部当たり  $5\sim 85$  質量部の範囲が好ましい。

他の充填剤としては、クレー、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム等が挙げられる。

カップリング剤は、特に限定されないが、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤を例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシ-エトキシ）シラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチア

ジルテトラスルフィド等が挙げられる。カップリング剤を配合すると、耐摩耗性  
或いは  $\tan \delta$  がより向上する。カップリング剤の配合量は、ゴム組成物に含有さ  
れる無機化合物 100 質量部、又は補強用充填剤等の無機充填剤が追加して配合さ  
れる場合にはこれとの合計量を 100 質量部とした場合に、20 質量部以下、特に  
15 質量部以下（通常 1 質量部以上）とすることが好ましい。

加硫促進剤としては、アルデヒドアンモニア系、グアニジン系、チオウレア系、  
チアゾール系及びジチオカルバミン酸系等を使用することができ、これらはゴム  
成分を 100 質量部とした場合に、0.5～15 質量部、特に 1～10 質量部配合する  
ことが好ましい。

脂肪酸類は、脂肪酸、そのエステル化合物等が挙げられる。この脂肪酸として  
は高級脂肪酸が好ましく、通常、炭素数が 10 以上（好ましくは 12 以上、通常 20  
以下）のモノカルボン酸であり、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよいが、耐候  
性の点で飽和脂肪酸が好ましい。この脂肪酸の例としては、パルミチン酸、ステ  
アリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

脂肪酸のエステル化合物としては、上記高級脂肪酸のアルコール化合物の 에스  
テルが好ましい。アルコール化合物の炭素数は特に問わないが、通常 1～10 程度  
のものが用いられる。また、低級脂肪酸（炭素数が 1～10 程度）の高級アルコー  
ル（炭素数が 10 以上程度、20 以下程度）のエステルとすることもできる。

更に、本発明のゴム組成物においては、ナフテン系、パラフィン系、芳香族系  
プロセスオイル等のゴム用伸展油を配合することもできる。この伸展油としては、  
芳香族系又はナフテン系のプロセスオイルが好ましい。また、亜鉛華、加硫助剤、  
老化防止剤及び加工助剤等を適量配合することもできる。

本発明のゴム組成物を用いて、以下のようにしてゴム製品を製造することがで  
きる。即ち、先ず、上記ジエン系ゴム・無機化合物複合体、必要に応じて他のゴ  
ム成分、シリカ、カーボンブラック、カーボン・シリカデュアル・フエイズファイ  
ラー等の補強剤、ゴム用伸展油、その他の配合剤等をバンバリーミキサ等の混練

機を使用して 70～180℃の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、これにさらに硫黄等の加硫剤及び加硫促進剤等を、パンバリーミキサ或いはミキシングロール等を用いて配合し、所定の形状に成形する。次いで、この成形体を 140～180℃の温度で加硫して所要の加硫ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

このような加硫ゴムは、優れた引張強度、耐摩耗性、耐ウェットスキッド性及び反発弾性等を有している。また、未加硫ゴムは良好な加工性をも併せ有している。従って、本発明のゴム組成物は、その優れた特性により各種分野におけるゴム製品として使用することができる。例えば、大型車、一般車用タイヤ用のトレッド、ベーストレッド、サイドウォール、ゴムチェーフアー等、ゴムロール、もみすりロール、ベルト、ホース、スポンジ、ゴム板、ゴム引き布等の工業用品、透明靴、一般有色靴、スポンジ靴底等の履物部材、衛生スキン、医療用品等の衛生材料などとして用いることができ、自動車用タイヤ、特にタイヤトレッド用として好適である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 1. ジエン系ゴム（油展及び非油展）の合成

##### （1）油展ジエン系ゴムの合成

窒素置換した重合容器に、水 200 質量部、ロジン酸石鹼 4.5 質量部、ブタジエン及び他の単量体を表 1 に示す所定配合量（単位は質量部、但し単量体の合計量は 100 質量部）、及び *t*-ドデシルメルカプタン 0.3 質量部を仕込んだ。その後、重合容器の温度を 5℃に設定し、重合開始剤として *p*-メンタンハイドロパーオキサイド 0.1 質量部、エチレンジアミン 4 酢酸ナトリウム 0.07 質量部、硫酸第 1 鉄 7 水和物 0.05 質量部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15 質量部を添加して重合を開始し、重合転化率が 60%に達した時点でジエチルヒドロキシアミンを添加して重合を停止した。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度 21%程度の各ジエン系ゴム水

系分散液を得た。

その後、この各ジエン系ゴム水系分散液に含有される固形分 100 質量部に対して 37.5 質量部のアロマオイル（富士興産株式会社製、商品名「フッコール・アロマックス #3」）を含む乳化物を混合し、これを硫酸と塩化ナトリウムにより凝固させてクラムとし、水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展されたジエン系ゴム（表 1 の A～J）を得た。この油展されたジエン系ゴム（表 1 の A～J、尚、表 6～13 では「重合体」と表記している）の単量体結合量（すなわちスチレン、カルボン酸基含有単量体、アミノ基およびニトリル基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、ブチルアクリレート、アルコキシシリル基含有単量体の結合量）及びムーニー粘度は、以下に示す方法により測定し、その結果を表 1 に併記した。

(a) 結合スチレン量（質量%）；赤外吸収スペクトル法により検量線を作成して求めた。

(b) ブタジエン単位の 1, 2-ビニル結合量及び 1, 4-トランス結合量（量%）；赤外吸収スペクトル法（モレロ法）により求めた。

(c) カルボン酸基含有単量体結合量（質量%）：ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を 2 回行って精製し、真空乾燥した後、ゴムをクロロホルムに溶解し、中和滴定により求めた。

(d) アミノ基及びニトリル基含有単量体結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールにより再沈殿させる操作を 2 回行って精製し、真空乾燥した後、元素分析を行い、窒素含有量から算出した。

(e) ヒドロキシル基含有単量体結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を 2 回行って精製し、真空乾燥した後、270MHz  $^1\text{H}$ -NMR で測定した。

(f) ブチルアクリレート結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を 2 回行って精製し、真空乾燥した後、270MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定した。

(g) アルコキシシリル基含有単量体結含量(質量%) ; ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈澱させる操作を 2 回行って精製し、真空乾燥した後、 $270\text{MHz}^1$   $^1\text{H-NMR}$  で測定した。

(h) ムーニー粘度  $[\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})]$  ; J I S K6300-1994 に準拠し、測定温度  $100^\circ\text{C}$ 、予熱を 1 分行い、更に 4 分後の値を測定した。

## (2) ジエン系ゴム(非油展)の合成

窒素置換した重合容器に、水 200 質量部、ロジン酸石鹼 4.5 質量部、ブタジエン及び他の単量体の表 2 に示す所定配合量(単位は質量部、但し、単量体の合計量は 100 質量部)、及び  $t$ -ドデシルメルカプタン 0.3 質量部(スチレン使用の場合)又は 0.7 質量部(スチレン不使用の場合)を仕込んだ。その後、重合容器の温度を  $5^\circ\text{C}$  に設定し、重合開始剤として  $p$ -メンタンハイドロパーオキシド 0.1 質量部、エチレンジアミン 4 酢酸ナトリウム 0.07 質量部、硫酸第 1 鉄 7 水和物 0.05 質量部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15 質量部を添加して重合を開始し、重合転化率が 60% に達した時点でジエチルヒドロキシアミンを添加して重合を停止した。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度 21% の各ジエン系ゴム水系分散液を得た。

その後、各ジエン系ゴム水系分散液(表 2 の K~T)を硫酸と塩化ナトリウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、ジエン系ゴム(表 2 の K~T、尚、表 6~13 では「重合体」と表記している)を得た。この各ジエン系ゴム(表 2 の K~T)の結合スチレン量及びムーニー粘度は、前記に示す方法により測定して表 2 に各々併記した。

## 2. 複合体の製造

### (1) 油展ジエン系ゴム水系分散液(表 1 の A~J)の使用

上記油展ジエン系ゴム水系分散液(表 1 の A~J)に含有される固形分 100 質量部に対して、37.5 質量部のアロマオイルを含む乳化物(尚、ゴム及びオイル

の合計量は 137.5 質量部である。表 3 参照) を混合した。更に、これを、ホモミキサー中で表 5 及び表 6、7、11、及び 13 に示す各無機化合物（水酸化アルミニウム、アルミナー水和物（ペーマイト）等）30 質量部を水 200 質量部に分散させ調製した水分取液と混合した。尚、このゴムと無機化合物との配合方法および配合割合は、表 3 に示す配合 A 及び配合 D で表され、この際に使用した無機化合物の種類は、表 6、7（配合 A）及び表 11（配合 D）、表 13（配合 A 及び D）に示される。

次いで、この混合物を、硫酸で pH4~5 に調整しながら塩化カルシウムにより凝固させてクラムとし、水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体（表 3、表 6、7、11 及び表 13 に示される各組合せに係わる各複合体）を得た。

得られた各複合体を電気炉において 640℃で 8 時間加熱し灰化させた。得られた灰分から算出される無機化合物の導入量は、配合 A 及び D のいずれも、ジエン系ゴム 100 質量部に対して無機化合物換算で 30 質量部（表 3 の配合 A 及び D 参照）であった。

## (2) 非油展ジエン系ゴム水系分散液（表 2 の K~T）の使用

上記 (1) の油展ジエン系ゴム水系分散液の場合に用いた 37.5 質量部のアロマオイルを使用しなかったこと、および無機化合物を 20 質量部又は 50 質量部使用したことを除いては、上記 (1) の場合と同様にして（表 3 参照）、非油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体（表 3 の配合 B 及び C、表 8、9（配合 B）及び表 10（配合 C）、表 13（配合 B 及び C）に示される各組合せに係わる各複合体）を得た。

更に、E-BR 及び NR からなるジエン系ゴム（非油展）の場合も上記と同様にして製造され、表 3（配合 E）、表 12 及び表 13（配合 E）に示される複合体を得た。この各複合体における灰分から算出される無機化合物の導入量は、表 3 に示すものであった。

(3) in-Situ①による場合

ジエン系ゴム水系分散液（表 1 及び 2 の A～T）に含有される固形分 100 質量部に対して、37.5 質量部のアロマオイルを含む乳化物又はこれを省略した分散液を混合した。更に、これを 20 質量%のアルミン酸ナトリウム水溶液の所定量（配合 A 及び D；110 質量部、配合 B；75 質量部、配合 C；185 質量部、配合 E；105 質量部）と混合した（表 6、8、10～13 参照）。

次いで、この混合物を、硫酸で pH4～5 に調整しながら硫酸アルミニウムにより凝固させてクラムとし、水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展又は非油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体（表 3 の配合 A～D、表 6、8、10～13 参照）を得た。得られた複合体の灰分から算出される無機化合物の導入量は、水酸化アルミニウム（商品名「ハイジライト H-43M」、昭和電工（株）製）換算において表 3 に示すものであった。

(4) in-Situ②による場合

ジエン系ゴム水系分散液（表 1 及び 2 の A～T）に含有される固形分 100 質量部に対して、37.5 質量部のアロマオイルを含む乳化物又はこれを省略した分散液を混合した。更に、これを 20 質量%の硫酸アルミニウム水溶液の所定量（配合 A 及び D；190 質量部、配合 B；125 質量部、配合 C；320 質量部、配合 E；180 質量部）に 180 質量部の水酸化ナトリウムを添加して pH14 に調整した水溶液を混合した（表 6、8、10～13 参照）。

次いで、この混合物を、硫酸で pH4～5 に調整しながら硫酸アルミニウムにより凝固させてクラムとし、水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展又は非油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体（表 3 の配合 A～D、表 6、8、10～13 参照）を得た。得られた複合体の灰分から算出される無機化合物の導入量は、水酸化アルミニウム（ハイジライト H-43M）換算において表 3 に示すものであった。

3. ゴム組成物及びその性能評価

上記において製造された各複合体を用いた場合（実施例 1～175、表 6～13 参

照)と、従来方法である各成分原料をドライ混練する場合(比較例 1~115、表 6~13 参照)について、比較試験を行った。即ち、後者の各比較例においては、表 4 に示す組成原料成分(複合体ではない)を配合し、これを第 1 段及び第 2 段の二段階混練した後架橋させて所定のゴム組成物及びゴム製品を得た。尚、同表における各原料成分としては以下のものを用いた。

「N339」;東海カーボン(株)製、商品名「シースト KH」、カーボンプラック

「シリカ」;日本シリカ工業(株)製、商品名「ニブシル AQ」

「アロマオイル」;富士興産(株)製、商品名「フッコール・アロマックス #3」

「6C」;大内新興化学工業(株)製、商品名「ノクラック 6C」

「Si69」;デグッサ社製、商品名「Si69」

「DPG」;ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業(株)製、商品名「ノクセラー D」

「DM」;ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業(株)製、商品名「ノクセラー DM」

「NS」;N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾイルスルフェンアミド、大内新興化学工業(株)製、商品名「ノクセラー NS-F」

そして、前者の各実施例においては、表 4 (比較例)に示したジエン系ゴムと無機化合物(例えば、表 4 の配合 A において油展ジエン系ゴム 137.5 質量部及び無機フィラー 30 質量部の混合)の代わりに、これに対応する表 3 に示した各複合体(例えば、表 3 の配合 A において油展ジエン系ゴム 137.5 質量部及び無機フィラー 30 質量部の複合体等)を用いて、上記と同様に混練を行った。この第 1 及び第 2 段の混練方法は以下の通りである。

#### (第 1 段階の混練方法)

上記で得られたジエン系ゴム及びジエン系ゴム・無機化合物複合体を使用し、表 4 の配合処方、表 4 中の 1 段目の配合剤をラボプラストミル((株)東洋精機製作所製)により、最高温度 160℃で混練した。

(第 2 段階の混練方法)

上記で得られたゴム組成物を使用し、表 4 中の 2 段目の配合剤を混練した。但し、上記の方法のうち最高温度を 100℃とした以外は同様の方法で混練した。

上記方法により得られたゴム組成物を 160℃で 15 分間加硫して加硫物を得、以下の性能評価を行い、その結果を表 6～12、更にはこれらをまとめた表 13 に示した。

- ① 破壊特性；JIS K 6251-1993 に準拠し、3 号型試験片を用い、測定温度 25℃、引張速度 500mm/分の条件で引張強度  $T_b$  (MPa) を測定し、また 300% 伸長時の引張応力 ( $M_{300}$ ) を測定した。
- ② 耐摩耗性；ランボーン型摩耗試験機を使用し、スリップ率が 25%での摩耗量を算出した。測定温度は 25℃、摩耗量の逆数を比較例を 100 として指数表示をした。指数値が大きいほど、耐摩耗性は良好である。
- ③ 低発熱性；粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度 50℃、歪み 5%、周波数 15 Hz で  $\tan \delta$  (50℃) を測定した。 $\tan \delta$  (50℃) が小さい程、低発熱性である。
- ④ 反発弾性；ダンロップ・トリプソメーター（BS 903）により、温度 25℃で測定した。

表 1

## 油展ゴム

油展ジエン系ゴム										
仕込量 (質量部)	A	E	B	C	D	F	G	H	I	J
ブタジエン	58	66	57.5	57	57	57	57	57	51	56
スチレン	42	26	42	42	42	42	42	42	42	42
アクリロニトリル		8								
2-ヒドロキシエチルメタクリレート			0.5							
ジエチルアミノエチルメタクリレート				1						
4-ビニルピリジン					1					
メタクリル酸						1				
イタコン酸							1			
ブチルアクリレート								7		
メタクリルアミド									2	
γ-メタクリロキシプロピルメタクリレート										0.5
結合量 (質量%)										
スチレン	35	20	35	35	35	35	35	35	35	35
アクリロニトリル		10								
2-ヒドロキシエチルメタクリレート			0.3							
ジエチルアミノエチルメタクリレート				0.7						
4-ビニルピリジン					0.6					
メタクリル酸						0.8				
イタコン酸							0.6			
ブチルアクリレート								4		
メタクリルアミド									0.9	
γ-メタクリロキシプロピルメタクリレート										0.4
伸展油(質量部)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
油展ムニー粘度	50	52	48	51	52	49	48	53	51	52

表 2

非油展ゴム

ジエン系ゴム		K	N	L	M	O	P	Q	R	S	T
仕込量 (質量部)	ブタジエン	72	76	71.5	71	71	100	92	99.5	99	99
	スチレン	28	16	28	28	28					
	アクリロニトリル		8					8			
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート			0.5					0.5		
	ジエチルアミノエチルメタクリレート				1					1	
結合量 (質量%)	イタコン酸					1					1
	スチレン	23.5	13	23.5	23.5	23.5	0	0	0	0	0
	アクリロニトリル		10					10			
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート			0.3					0.3		
	ジエチルアミノエチルメタクリレート				0.7					0.7	
ムニ-粘度	イタコン酸					0.6					0.6
		50	48	47	51	48	48	50	50	52	49

表 3

複合体構成成分／配合	A	B	C	D	E
ジエン系ゴム					
油展ジエン系ゴム A～J	137.5			137.5	
非油展ジエン系ゴム K～T		100	100		
E-BR					70
NR					30
無機化合物					
	30	20	50	30	20

表 4

練りステージ	配合	A	B	C	D	E
第一段階	油展ジエン系ゴム	137.5			137.5	
	非油展ジエン系ゴム		100	100		
	E-BR					70
	NR					30
	N339	60	40		30	40
	シリカ				30	
	無機化合物	30	20	50	30	20
	アロマオイル		10	10		10
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	6C	1	1	1	1	1
	Si69				3	1
第二段階						
	ZnO	3	3	3	3	3
	DPG	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8
	DM	1	1	1.5	1	1
	NS	1	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

単位：質量部

表 5

化学名	メーカー	商品名	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
水酸化アルミニウム(ギブサイト)	昭和電工(株)	ハイジライトH-43M	0.6
アルミナー水和物(ベーマイト)	コンデアジャパン(株)	PURAL200	0.14
γ-アルミナ	Baikowski社	Baikalox CR125	0.3
カオリンクレー	J.M.HUBER	ポリフィイルDL	1.0
焼成クレー	J.M.HUBER	ポリフィイル40	1.2
水酸化マグネシウム	協和化学工業(株)	キスマ5A	0.8
酸化チタン(アナターゼ)	石原産業(株)	タイペークA-100	0.15
水酸化アルミナ in situ ①	アルミン酸ソーダから		
水酸化アルミナ in situ ②	硫酸アルミニウムから		

表 6

## 配合A

無機化合物 水酸化アルミニウム(ギブサイト)												
ブレンド法 DRY												
重合体	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Tb	20.1	21.7	21.4	21.3	21.6	21.0	21.4	20.9	21.1	22.1		
耐摩耗	100	110	109	108	115	107	109	108	108	113		
ブレンド法 水分散												
重合体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Tb	21.8	23.8	23.2	23.3	23.5	22.8	23.1	22.9	23.0	24.2		
耐摩耗	119	134	130	130	141	128	130	129	128	140		
ブレンド法 in situ①												
重合体	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Tb	24.1	26.0	25.7	25.8	25.8	24.9	25.7	25.0	24.9	26.5		
耐摩耗	183	221	210	208	237	204	207	201	202	230		
ブレンド法 in situ②												
重合体	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Tb	23.9	25.9	25.4	25.7	25.8	24.6	25.3	25.1	24.8	26.4		
耐摩耗	167	186	183	181	197	180	181	179	180	191		
無機化合物 アルミナ水和物(ペーマイト)												
ブレンド法 DRY 水分散												
重合体	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35		
	A	B	C	E	G	A	B	C	E	G		
Tb	22.1	23.1	23.0	22.9	23.4	24.0	25.3	25.4	25.3	25.7		
耐摩耗	100	109	108	112	107	108	121	119	125	118		

表 7

配合A

無機化合物 γ-アアルミナ												
ブレンド法 DRY												
水分散												
比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40			
A	B	G	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	21.2	22.4	22.6	22.1	22.5	23.4	24.6	24.7	24.5			
耐摩耗	100	107	107	110	108	110	118	122	120			

無機化合物 焼成クレ-												
ブレンド法 DRY												
水分散												
比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	21.5	22.6	22.3	22.4	23.3	24.7	24.5	24.7	24.5			
耐摩耗	100	107	106	111	108	109	117	120	116			

無機化合物 カオリン												
ブレンド法 DRY												
水分散												
比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	21.5	22.6	22.3	22.4	23.3	24.7	24.5	24.7	24.5			
耐摩耗	100	107	106	111	108	109	117	120	116			

無機化合物 水酸化マグネシウム												
ブレンド法 DRY												
水分散												
比較例31	比較例32	比較例33	比較例34	比較例35	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	20.9	22.6	22.4	22.2	21.9	23.8	23.5	23.7	23.8			
耐摩耗	100	116	114	120	122	143	140	145	138			

無機化合物 酸化チタン(アナターゼ)												
ブレンド法 DRY												
水分散												
比較例36	比較例37	比較例38	比較例39	比較例40	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	22.5	23.4	23.4	23.5	24.1	24.5	24.3	24.3	24.4			
耐摩耗	100	107	108	111	106	108	120	125	120			

表 8

図 8

無機化合物 水酸化アルミニウム(ギブサイト)												
ブレンド法			水分散									
DRY												
重合体	比較例41	比較例42	比較例43	比較例44	比較例45	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	22.1	23.8	23.6	23.4	23.3	23.2	24.9	25.1	24.5	24.8		
耐摩耗	100	115	113	118	113	112	129	126	134	125		
ブレンド法			in situ②									
in situ①												
重合体	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	25.9	26.8	27.0	26.7	26.8	25.4	26.7	26.5	26.4	26.6		
耐摩耗	143	170	165	174	166	140	164	162	171	161		
無機化合物 アルミナ水和物(ペーマイト)												
ブレンド法			水分散									
DRY												
重合体	比較例46	比較例47	比較例48	比較例49	比較例50	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	24.1	25.2	24.9	25.0	24.9	26.1	27.3	27.0	26.9	27.0		
耐摩耗	100	109	110	114	109	107	125	122	127	123		
無機化合物 γ-アルミナ												
ブレンド法			水分散									
DRY												
重合体	比較例51	比較例52	比較例53	比較例54	比較例55	実施例81	実施例82	実施例83	実施例84	実施例85		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	23.5	24.7	24.6	24.4	24.5	24.9	26.3	26.0	26.1	25.9		
耐摩耗	100	108	107	111	107	107	121	120	123	119		
無機化合物 焼成クレー												
ブレンド法			水分散									
DRY												
重合体	比較例56	比較例57	比較例58	比較例59	比較例60	実施例86	実施例87	実施例88	実施例89	実施例90		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	23.9	25.0	24.9	24.9	25.3	25.1	26.3	26.0	25.9	26.2		
耐摩耗	100	109	108	113	109	108	123	120	126	121		

表 9

## 配合B

無機化合物	カオリン									
ブレンド法	DRY					水分散				
	比較例61	比較例62	比較例63	比較例64	比較例65	実施例91	実施例92	実施例93	実施例94	実施例95
重合体	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O
Tb	23.3	24.2	24.5	24.1	24.4	25.6	26.7	26.6	26.4	26.1
耐摩耗	100	110	109	114	110	111	124	122	129	123

無機化合物	水酸化マグネシウム									
ブレンド法	DRY					水分散				
	比較例66	比較例67	比較例68	比較例69	比較例70	実施例96	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100
重合体	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O
Tb	23.2	24.2	24.2	24.1	23.8	24.4	25.5	25.2	25.2	25.4
耐摩耗	100	120	119	126	118	120	144	139	149	137

無機化合物	酸化チタン(アナターゼ)									
ブレンド法	DRY					水分散				
	比較例71	比較例72	比較例73	比較例74	比較例75	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105
重合体	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O
Tb	24.2	25.3	25.1	25.3	24.9	25.2	26.4	26.3	26.1	26.1
耐摩耗	100	108	107	112	107	110	123	119	127	121

表 10

## 配合C

無機化合物 水酸化アルミニウム(ギブサイト)												
ブレンド法		DRY			水分散							
重合体	比較例76	比較例77	比較例78	比較例79	比較例80	実施例106	実施例107	実施例108	実施例109	実施例110		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	9.1	12.0	12.1	11.8	11.7	13.4	16.1	15.8	15.7	15.9		
耐摩耗	100	153	149	184	144	169	231	225	267	228		
ブレンド法		in situ①			in situ②							
重合体	実施例111	実施例112	実施例113	実施例114	実施例115	実施例116	実施例117	実施例118	実施例119	実施例120		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	22.0	24.1	23.8	23.7	23.5	20.4	22.7	23.0	22.5	22.6		
耐摩耗	331	407	398	433	402	312	394	386	420	387		

無機化合物 アルミナ水和物(ペーマイト)												
ブレンド法		DRY			水分散							
重合体	比較例81	比較例82	比較例83	比較例84	比較例85	実施例121	実施例122	実施例123	実施例124	実施例125		
	K	L	M	N	O	K	L	M	N	O		
Tb	11.9	14.1	14.3	13.7	14.0	18.4	20.5	20.7	19.9	20.3		
耐摩耗	100	140	139	149	137	143	174	172	189	165		

表 1 1

## 配合D

無機化合物 水酸化アルミニウム(ギブサイト)												
ブレンド法												
DRY												
水分散												
比較例86	比較例87	比較例88	比較例89	比較例90	実施例126	実施例127	実施例128	実施例129	実施例130			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	21.7	23.0	22.9	23.1	23.6	24.8	24.9	24.5	24.5			
耐摩耗	100	118	115	124	114	133	131	140	129			
ブレンド法												
in situ①												
in situ②												
実施例131	実施例132	実施例133	実施例134	実施例135	実施例136	実施例137	実施例138	実施例139	実施例140			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	25.6	26.4	26.4	26.2	26.6	26.5	26.2	26.4	26.5			
耐摩耗	151	176	171	182	173	168	165	177	168			
無機化合物 アルミナ水和物(ペーマイト)												
ブレンド法												
DRY												
水分散												
比較例91	比較例92	比較例93	比較例94	比較例95	実施例141	実施例142	実施例143	実施例144	実施例145			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	24.1	25.1	25.2	24.9	25.1	26.0	26.0	25.9	26.3			
耐摩耗	100	115	112	120	113	129	130	136	128			
無機化合物 γ-アルミナ												
ブレンド法												
DRY												
水分散												
比較例96	比較例97	比較例98	比較例99	比較例100	実施例146	実施例147	実施例148	実施例149	実施例150			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	22.8	23.9	24.1	23.8	24.0	26.0	25.8	26.3	25.9			
耐摩耗	100	114	110	116	111	132	130	137	130			
無機化合物 焼成クレー												
ブレンド法												
DRY												
水分散												
比較例101	比較例102	比較例103	比較例104	比較例105	実施例151	実施例152	実施例153	実施例154	実施例155			
A	B	C	E	G	A	B	C	E	G			
重合体												
Tb	22.7	24.2	24.0	23.8	24.0	26.1	25.9	25.7	25.8			
耐摩耗	100	112	110	116	113	105	123	133	127			

表 1 2

## 配合E

無機化合物 水酸化アルミニウム(ギブサイト)													
ブレンド法 DRY													
水分散													
重合体	比較例106	比較例107	比較例108	比較例109	比較例110	実施例156	実施例157	実施例158	実施例159	実施例160			
	P	Q	R	S	T	P	Q	R	S	T			
Tb	18.6	20.2	19.9	19.7	20.0	19.7	21.3	21.0	21.3	21.5			
耐摩耗	100	111	110	114	110	108	122	119	125	118			
in situ①													
in situ②													
重合体	実施例161	実施例162	実施例163	実施例164	実施例165	実施例166	実施例167	実施例168	実施例169	実施例170			
	P	Q	R	S	T	P	Q	R	S	T			
Tb	22.7	24.9	24.5	24.4	24.6	22.3	24.4	24.5	24.6	24.2			
耐摩耗	131	153	149	156	147	128	147	145	150	144			

無機化合物 アルミナ水和物(ペーマイト)													
ブレンド法 DRY													
水分散													
重合体	比較例111	比較例112	比較例113	比較例114	比較例115	実施例171	実施例172	実施例173	実施例174	実施例175			
	P	Q	R	S	T	P	Q	R	S	T			
Tb	20.4	21.5	21.5	21.1	21.4	21.8	23.3	23.4	23.2	23.0			
耐摩耗	100	107	108	110	107	105	118	116	120	117			

表 13

無機化合物	ギブサイト			ペーマイト		γ-アルミナ		焼成クレー		カオリン		水酸化マグネシウム		アナターゼ	
	DRY	水分散①	in situ ②	DRY	水分散	DRY	水分散	DRY	水分散	DRY	水分散	DRY	水分散	DRY	水分散
A配合 重合体A Tb 耐摩耗	20.1 100	21.8 119	24.1 183	23.9 167	24.0 108	21.2 100	23.4 110	21.5 100	23.3 109	21.4 100	23.9 116	20.9 100	21.9 122	22.5 100	23.2 108
B配合 重合体K Tb 耐摩耗	22.1 100	23.2 112	25.9 143	25.4 140	26.1 107	23.5 100	24.9 107	23.9 100	25.1 108	23.3 100	25.6 111	23.2 100	24.4 120	24.2 100	25.2 110
C配合 重合体K Tb 耐摩耗	9.1 100	13.4 169	22.0 331	20.4 312	11.9 143										
D配合 重合体A Tb 耐摩耗	21.7 100	23.6 112	25.6 151	25.5 137	25.2 111	22.8 100	25.1 114	22.7 100	24.7 105						
E配合 重合体P Tb 耐摩耗	18.6 100	19.7 108	22.7 131	22.3 128	20.4 105										

表 6～13 に示すように、対応する比較例と比べて、全ての実施例は、Tb 値（引張強度）及び耐摩耗性値が大きく、いずれの性能にも優れることが判る。特に、in-Situ①及び②による場合には、Tb 値及び耐摩耗性値が一層大きくなり、いずれの性能にも極めて優れることが判る。また、表 13 から判るように、所定の無機化合物のうち、特にギブサイト（水酸化アルミニウム）及びカオリンが、乾式混練（比較例）の場合と比べて、引張強度も耐摩耗性も著しく向上していることが判る。尚、ペーマイト、焼成クレーは Tb 値の向上効果に極めて優れ、水酸化マグネシウムは耐摩耗性に極めて優れることも判る。

上述したように、本発明にかかわる複合体を含むゴム組成物を用いた加硫ゴムにおいては、引張強度及び耐摩耗性が大変優れ、ジエン系ゴム組成物及び加硫ゴム中に対する無機化合物の分散性が極めて良いことが判る。

次に、複合体の無機化合物としてコロイダルシリカまたはアルミナゾルを用いた例につき説明する。

#### （１）SBRラテックスの製造

後述する実施例および比較例で用いたSBRラテックスとして、工業調査会発行「新ポリマー製造プロセス」（佐伯康治・尾見信三編著）P 300の表10.4におけるE-SBRの重合処方例のコールドレシピーに基づき合成を行った。なお、SBR（BR）用の単量体を表14に示す割合で仕込み、重合温度5℃で反応を進行させ、重合添加率が60％に達した時点でN，N-ジメチルジチオカーバメートを添加して重合を停止させた。その後、エバポレーターで未反応単量体を回収して、SBR（BR）ラテックスを得た。

#### （２）ゴム状重合体の製造

上記（１）により得られたラテックスの一部をサンプリングし、硫酸と塩により凝固させてクラムとし、固形物を乾燥し、ゴム状共重合体を得た。この共重合体についてミクロ構造、ムーニー粘度を測定した。その結果を表14に示す。

表 1 4

共重合体ラテックス		A	B	C
仕込み量(質量部)	ブタジエン	71	59	100
	スチレン	29	41	0
結合量(重量%)	スチレン含量	24.0	35.5	0.0
ムーニー粘度(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)		49	51	50
共重合体濃度(%)		20	20	20

## (3) マスターバッチの製造

上記(2)で得られたSBR(BR)ラテックスを表15に示すコロイダルシリカ又はアルミナゾルと表16に示す割合でブレンドし、メカニカルスターラーで30分攪拌した後、希硫酸で中和した。次に、表面温度130°Cのドラムドライヤーで乾燥して水分を取り除くことにより各マスターバッチを得た。

表 1 5

市販グレード名	製造元	粒子径(nm)	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	pH
スノーテックス30	日産化学工業(株)	15	200	30.4	-	9.9
スノーテックスC	日産化学工業(株)	15	200	20.4	-	8.8
スノーテックスO	日産化学工業(株)	15	200	20.5	-	2.9
スノーテックスS	日産化学工業(株)	10	300	30.5	-	9.8
スノーテックスXS	日産化学工業(株)	5	560	20.3	-	9.2
スノーテックスUP	日産化学工業(株)	20(鎖状)	150	20.3	-	10.4
LUDOX HS-30	DuPont	12	220	30.0	-	9.8
LUDOX SM-30	DuPont	8	345	30.0	-	10.0
LUDOX TM-40	DuPont	19	140	40.0	-	9.0
アリミナゾル-200	日産化学工業(株)	100×10	300	-	10.8	4.7
アリミナゾル-520	日産化学工業(株)	15	200	-	20.5	4.0

表 1 6

マスターバッチサンプル	用いたコロゲイル溶液, 量(g)	ラテックス, 量(g)	SiO <sub>2</sub> (phr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (phr)
a	スノーテックス30 164.5	A 500	50	—
b	スノーテックスC 245.1	A 500	50	—
c	スノーテックスO 243.9	A 500	50	—
d	スノーテックスS 163.9	A 500	50	—
e	スノーテックスXS 246.3	A 500	50	—
f	スノーテックスUP 246.3	A 500	50	—
g	LUDOX HS-30 166.7	A 500	50	—
h	LUDOX SM-30 166.7	A 500	50	—
i	LUDOX TM-40 125.0	A 500	50	—
j	アリミナゾル-200 463.0	A 500	—	50
k	アリミナゾル-520 243.9	A 500	—	50
l	スノーテックス30 164.5	B 500	50	—
m	スノーテックス30 164.5	C 500	50	—
n	スノーテックスS 163.9	B 500	50	—
o	スノーテックスS 163.9	C 500	50	—
p	スノーテックス30 82.2	A 500	25	—
q	スノーテックスS 82.0	A 500	25	—

## 実施例 1 7 6 ~ 1 9 8 及び比較例 1 1 6 ~ 1 3 2

実施例については、上記(3)で得られたマスターバッチ a ~ q を用い、また、比較例については、上記(2)で得られたゴム状重合体 A ~ C を用いて、表 17 の配合 1 ~ 4 によりゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物について、ムーニー粘度 (comp ML 1 + 4 (100℃)) を測定すると共に、加硫ゴムについて、破壊特性、低発熱性及び反発弾性を測定して表 18 に示す結果を得た。

表 1 7

第17表-1

			配合1
ステージ	第1練り	作成したマスターバッチSBR	150(100)
		カーボンブラック	0
		シリカ	0(50)
		アロマオイル	10
		ステアリン酸	2
		シランカップリング剤Si69	5
		6C	1
ステージ	ファイナル	ZnO	3
		DPG	1
		DM	1
		NS	1
		硫黄	1.5

第17表-2

			配合2	配合3	配合4
ステージ	第1練り	作成したマスターバッチSBR	125(100)	125(100)	100(80)
		NR	0	0	20
		カーボンブラック	25	25	25
		シリカ	0(25)	0(25)	5(25)
		シランカップリング剤Si69	0	2.5	2.5
		アロマオイル	10	10	10
		ステアリン酸	2	2	2
		6C	1	1	1
ステージ	ファイナル	ZnO	3	3	3
		DPG	0.8	0.8	0.8
		DM	1	1	1
		NS	1	1	1
		硫黄	2.5	1.5	1.5

表 18 - 1

物性評価番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	比較例116	比較例117	比較例118	比較例119	実施例176	実施例177	実施例178	実施例179	実施例180	実施例181	実施例182	実施例183
マスターバッチSBR(BR)					a	b	c	d	e	f	g	h
共重合体	A	A	B	B								
シリカ種	AQ	AQ	KQ	KQ								
練りステージ	2	3	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
破壊特性	Tb	17.5	19.0	25.7	24.3	26.6	27.3	29.0	30.3	26.5	26.0	29.2
	M <sub>300</sub>	13.3	13.9	13.7	14.3	15.5	15.5	17.7	18.4	13.8	17.2	16.9
低発熱性	Tan σ	0.143	0.137	0.136	0.122	0.133	0.121	0.123	0.119	0.122	0.136	0.122
反発弾性(%)		45	47	41	49	48	49	45	43	48	48	45
comp ML1+4		72.0	61.1	120.9	97.5	70.3	68.7	78.3	82.4	62.8	67.0	72.1

物性評価番号	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	実施例184	比較例120	比較例121	比較例122	比較例123	実施例185	実施例186	実施例187	実施例188	比較例124	実施例189	実施例190
マスターバッチSBR(BR)	i					I	m	n	o		j	k
共重合体		B	C	B	C					A		
シリカ種		AQ	AQ	KQ	KQ					水酸化アルミニウム粉体		
練りステージ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
破壊特性	Tb	22.5	19.6	26.6	23.5	26.0	23.4	30.7	27.6	5.3	8.5	20.6
	M <sub>300</sub>	13.2	13.7	12.8	14.1	16.4	15.5	18.0	17.3	4.2	5.3	9.0
低発熱性	Tan σ	0.129	0.149	0.129	0.124	0.128	0.107	0.130	0.111	0.086	0.099	0.169
反発弾性(%)		53	43	49	45	47	51	43	46	65	62	59
comp ML1+4		54.1	71.1	118.5	122.6	64.4	67.2	76.0	79.7	31.1	52.9	45.5

AQ: 日本シリカ工業製「ニブシルAQ」

KQ: 日本シリカ工業製「ニブシルKQ」

表 18 - 2

物性評価番号	25	26	27	28	29	30	31	32
	比較例125	比較例126	実施例191	実施例192	比較例127	比較例128	実施例193	実施例194
マスターバッチSBR(BR)			a	d			a	d
共重合体	A	A			A	A		
シリカ種	AQ	KQ			AQ	KQ		
破壊特性 Tb	18.5	26.2	25.8	30.1	19.3	27.4	26.9	30.8
M <sub>300</sub>	13.8	14.1	16.2	18.0	14.2	14.5	16.4	18.3
低発熱性 Tan σ	0.147	0.139	0.126	0.130	0.151	0.145	0.129	0.133
反発弾性(%)	40	37	45	40	42	38	46	41
comp ML1+4(100°C)	85.3	113.6	68.7	79.0	66.5	91.3	62.1	73.8

物性評価番号	33	34	35	36	37	38	39	40
	比較例129	比較例130	実施例195	実施例196	比較例131	比較例132	実施例197	実施例198
マスターバッチSBR(BR)			a	d			m	o
共重合体	A	A			C	C		
シリカ種	AQ	KQ			AQ	KQ		
破壊特性 Tb	20.2	27.8	27.3	31.0	18.5	25.2	25.0	29.3
M <sub>300</sub>	14.6	14.8	16.6	18.5	13.7	14.0	16.3	18.1
低発熱性 Tan σ	0.144	0.140	0.120	0.125	0.130	0.123	0.108	0.114
反発弾性(%)	44	40	48	43	48	45	50	47
comp ML1+4(100°C)	70.9	96.4	66.8	78.7	71.5	98.4	65.3	78.0

AQ: 日本シリカ工業製「ニブシルAQ」

KQ: 日本シリカ工業製「ニブシルKQ」

本発明によれば、ジエン系ゴムの水系分散液と無機化合物の水系分散液とを混合したマスターバッチを用いることにより、ジエン系ゴムへの無機化合物の分散性を著しく向上することができ、特に無機化合物としてシリカを用いた場合には、加硫ゴムにおける良好な耐破壊特性、低発熱性及び反発弾性を維持しつつ、ムーニー粘度を大幅に低下させることができるので、ゴム－シリカ混合物の混練り回数や混練り時間を減少することができるので生産性も向上するという効果が得られる。

次に、無機化合物としてギブサイト構造の水酸化アルミニウムの微粒子を用いた例につき説明する。

後述する実施例および比較例で用いたジエン系ゴム（油展および非油展）を表 19 に示す。これらは、表 1 および 2 に対応するものである。

表 19

	St(%)	第3モノマー	油展量(phr)
重合体A	35	－	37.5
重合体B	35	ヒドロキシエチルメタクリレート	37.5
重合体C	35	ジエチルアミノエチルメタクリレート	37.5
重合体E	35	アクリロニトリル	37.5
重合体G	35	イタコン酸	37.5
重合体K	23.5	－	0
重合体L	23.5	ヒドロキシエチルメタクリレート	0
重合体N	23.5	アクリロニトリル	0

無機化合物として、水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製のハイジライト H-43M、粒径：0.72  $\mu\text{m}$ 、BET 表面積：6.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ）を、遊星型ボールミルを用いて粉碎して粒径：0.38  $\mu\text{m}$ 、BET 表面積：12.1  $\text{m}^2/\text{g}$  の微粒子を得た、この微粒子 40g に蒸留水 160g を加えコロイドミルを用いてスラリー化した。また、比較例では、微粒子をスラリー化することなく直接配合時に混練りしたものを用いた。

なお、粒径は、下記の遠心沈降分析による測定法に従って求めた。

測定装置：高速ディスク遠心法超粒子粒度分析計（測定装置名：B I - D C P、BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION 社製）

測定方法：試料に少量の界面活性剤を加えたのち 20 容量%エタノール水溶液と混合し試料濃度 200 mg / l の分散液を作成し、超音波ホモジナイザーで十分に分散させ試料とする。装置の回転数を 8,000 r p m に設定し、スピン液（純水、24℃）を 10.0 ml 加えたのち、次いで試料分散液 0.5 ml を注入し測定を開始する。光電沈降法により算出した、凝集体の重量平均径（D<sub>w</sub>）を粒径の値とした。

実施例 199-209，比較例 133-143

表 19 に示した重合体と、実施例については上述したギブサイト構造の水酸化アルミニウムの微粒子のスラリーを用い、比較例については水酸化アルミニウム（ハイジライト H-43M）およびその微粒子化品をそのまま配合し、表 20 に示す配合 A，B，D によりゴム組成物を調製し、引張強度および耐摩耗性を測定して表 21-23 に示す結果を得た。なお、耐摩耗性は、比較例 1，41，86 のそれぞれをコントロールとして指数表示した。

表 21-23 に示すように、ギブサイト構造の水酸化アルミニウムを微粒子化することにより、補強性が向上し、さらに水系分散液を用いて複合体を調製することで分散性を改良し、その結果対応する比較例と比べて引張強度および耐摩耗性が著しく向上していることが分かる。

単位：質量部

表 20

練りステージ	配合	A	B	D
1 s t	油展SBR	137.5		137.5
	非油展SBR		100	
	N339(シーストKH)	60	40	30
	ニブシルAQ			30
	水酸化アルミニウム	30	20	30
	アロマオイル		10	
	ステアリン酸	2	2	2
	6C	1	1	1
	Si69			3
2 n d	ZnO	3	3	3
	DPG	0.8	0.8	0.8
	DM	1	1	1
	NS	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5

表21

## 配合A

無機フィラー	水酸化アルミニウム(ギブサイト)(微粒径)				
ブレンド法	DRY				
	比較例133	比較例134	比較例135	比較例136	比較例137
重合体	A	B	C	E	G
Tb	21.5	22.9	22.4	22.5	22.3
耐摩耗性	113	124	120	127	119
ブレンド法	水分散				
	実施例199	実施例200	実施例201	実施例202	実施例203
重合体	A	B	C	E	G
Tb	24.0	25.1	24.6	24.9	24.5
耐摩耗性	130	145	138	148	137

表22

## 配合B

無機フィラー	水酸化アルミニウム(ギブサイト)(微粒径)					
ブレンド法	DRY			水分散		
	比較例138	比較例139	比較例140	実施例204	実施例205	実施例206
重合体	K	L	N	K	L	N
Tb	23.0	24.8	24.3	25.1	26.8	26.5
耐摩耗性	109	125	120	130	141	144

表23

## 配合D

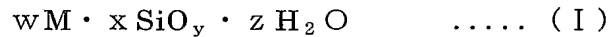
無機フィラー	水酸化アルミニウム(ギブサイト)(微粒径)					
ブレンド法	DRY			水分散		
	比較例141	比較例142	比較例143	実施例207	実施例208	実施例209
重合体	A	B	E	A	B	E
Tb	22.9	24.5	24.1	25.0	26.5	26.3
耐摩耗性	108	112	133	131	146	150

### 産業上の利用可能性

本発明のジエン系ゴム・無機化合物複合体および／またはゴム組成物においては、ジエン系ゴム中への無機化合物の分散性が極めて優れるので、耐摩耗性及び引張強度等のゴム性能に極めて優れる加硫ゴム（ゴム製品）を提供することができる。特に、式（I）の無機化合物を形成可能な無機塩類の水溶液または有機金属化合物の液を用いると、一層分散性が優れ、耐摩耗性及び引張強度等のゴム性能に極めて優れるゴム組成物を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. ジエン系ゴムとシリカおよび次式 (I):



(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記無機化合物の水系分散液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体。

2. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) の化合物を形成可能な無機塩の水溶液に酸またはアルカリを添加して調製されたものである請求項 1 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

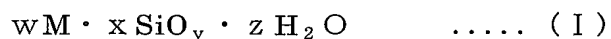
3. 上記無機塩は、金属塩および金属のオキソ酸塩から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

4. 上記金属塩又は上記金属のオキソ酸塩を構成する金属は、アルミニウムである請求項 3 に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

5. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) の化合物を形成可能な有機金属化合物の液に水、酸またはアルカリを添加して調製されたものである請求項 1 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

6. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) に示される金属にアルカリを添加して調製されたものである請求項 1 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

## 7. ジエン系ゴムと次式 (I):



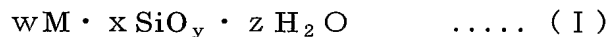
(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10

の数、2～5の数、及び0～10の数である)で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式(I)の無機化合物を形成可能な無機塩の水溶液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体。

8. 上記無機塩は、金属塩および金属のオキソ酸塩から選ばれた少なくとも1種である請求項6記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

9. 上記金属塩又は上記金属のオキソ酸塩を構成する金属は、アルミニウムである請求項8に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

10. ジエン系ゴムと次式(I):



(式中のMは、Al、Mg、Ti及びCaから選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y及びzはそれぞれ1～5の数、0～10の数、2～5の数、及び0～10の数である)で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式(I)の無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体。

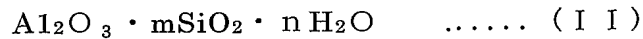
11. 上記ジエン系ゴムの水系分散液としては、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスを用いる請求項1乃至10のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

12. 上記ジエン系ゴムは、ヘテロ原子を含有する極性基を含むジエン系ゴムである請求項1乃至11のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

13. 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、又はジアゾ基である請求項12記載のジエン系ゴム・無機化合物複

合体。

14. 上記式 (I) で表される化合物が、次式 (II) :



(式中の  $m$  は 0~4 の数、 $n$  は 0~4 の数である) で表される化合物である請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体。

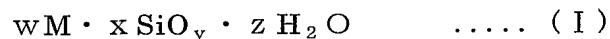
15. ジエン系ゴムの水系分散液と、無機化合物の水系分散液とを混合することを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

16. 上記水系分散液の溶媒が水である請求項 15 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

17. 上記無機化合物の水系分散液の pH が 8.5 ~ 11 の範囲にある請求項 15 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

18. 上記無機化合物の水系分散液の pH が 2 ~ 4 の範囲にある請求項 15 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

19. ジエン系ゴムの水系分散液をシリカおよび次式 (I) :



(式中の  $M$  は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、 $w$ 、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の水系分散液とを混合する工程を含むことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

20. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) の化合物を形成可能な無機塩の水溶液に酸またはアルカリを添加して調製されたものである請求項 19 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

21. 上記無機塩は、金属塩および金属のオキシ酸塩から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 20 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

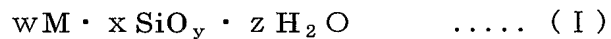
22. 上記金属塩又は上記金属のオキシ酸塩を構成する金属は、アルミ

ニウムである請求項 2 1 に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 3. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) の化合物を形成可能な有機金属化合物の液に水、酸またはアルカリを添加して調製されたものである請求項 1 9 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 4. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) に示される金属にアルカリを添加して調製されたものである請求項 1 9 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 5. ジエン系ゴムの水系分散液を次式 (I) :

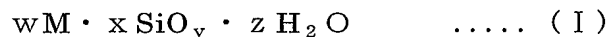


(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物を形成可能な無機塩の水溶液とを混合する工程を含むことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 6. 上記無機塩は、金属塩および金属のオキソ酸塩から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 5 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 7. 上記金属塩又は上記金属のオキソ酸塩を構成する金属は、アルミニウムである請求項 2 6 に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 8. ジエン系ゴムの水系分散液を次式 (I) :



(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を含むことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

2 9. 上記ジエン系ゴムの水系分散液としては、乳化重合によって合成

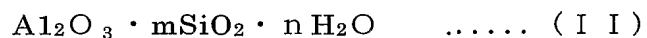
されたジエン系ゴムラテックスを用いる請求項 19 乃至 28 のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

30. 金属塩を含む電解液を用いて上記ジエン系ゴムと上記無機化合物とを共凝固させ、その後これをろ別し、次いで乾燥させる工程を備える請求項 19 乃至 29 のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

31. 上記ジエン系ゴムは、ヘテロ原子を含有する極性基を含むジエン系ゴムである請求項 19 乃至 30 のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

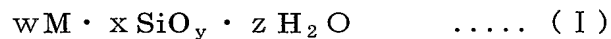
32. 上記極性基は、ヒドロキシ基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、又はジアゾ基である請求項 31 記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

33. 上記式 (I) で表される化合物が、次式 (II) :



(式中の  $m$  は 0~4 の数、 $n$  は 0~4 の数である) で表される化合物である請求項 15 乃至 28 のいずれかに記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

34. ジエン系ゴムとシリカおよび次式 (I) :



(式中の  $M$  は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、 $w$ 、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記無機化合物の水系分散液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体と、架橋剤とを含むことを特徴とするゴム組成物。

35. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) の化合物を形成可能な無機塩の水溶液に酸またはアルカリを添加して調製されたものである請求項 34 記載のゴム組成物。

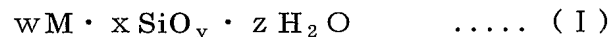
36. 上記無機塩は、金属塩および金属のオキソ酸塩から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 35 記載のゴム組成物。

37. 上記金属塩又は上記金属のオキソ酸塩を構成する金属は、アルミニウムである請求項 36 に記載のゴム組成物。

38. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) の化合物を形成可能な有機金属化合物の液に水、酸またはアルカリを添加して調製されたものである請求項 34 記載のゴム組成物。

39. 上記無機化合物の水系分散液は、上記式 (I) に示される金属にアルカリを添加して調製されたものである請求項 34 記載のゴム組成物。

40. ジエン系ゴムと次式 (I) :

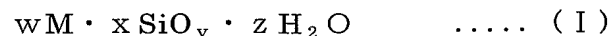


(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式 (I) の無機化合物を形成可能な無機塩の水溶液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体と、架橋剤とを含むことを特徴とするゴム組成物。

41. 上記無機塩は、金属塩および金属のオキソ酸塩から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 40 記載のゴム組成物。

42. 上記金属塩又は上記金属のオキソ酸塩を構成する金属は、アルミニウムである請求項 41 に記載のゴム組成物。

43. ジエン系ゴムと次式 (I) :



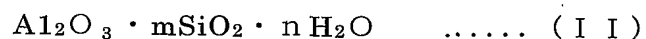
(式中の M は、Al、Mg、Ti 及び Ca から選ばれる少なくとも一つの金属、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y 及び z はそれぞれ 1~5 の数、0~10 の数、2~5 の数、及び 0~10 の数である) で表される無機化合物とからなり、且つ上記ジエン系ゴムの水系分散液と上記式 (I) の無機化合物を形成可能な有機金属化合物の液とを混合する工程を経て製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体と、架橋剤とを含むことを特徴とするゴム組成物。

44. 上記ジエン系ゴムの水系分散液としては、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスを用いる請求項 34 乃至 43 のいずれかに記載のゴム組成物。

45. 上記ジエン系ゴムは、ヘテロ原子を含有する極性基を含むジエン系ゴムである請求項 34 乃至 43 のいずれかに記載のゴム組成物。

46. 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、又はジアゾ基である請求項 45 記載のゴム組成物。

47. 上記式 (I) で表される化合物が、次式 (II) :



(式中の m は 0~4 の数、n は 0~4 の数である) で表される化合物である請求項 34 乃至 46 のいずれかに記載のゴム組成物。

48. 上記ジエン系ゴム・無機化合物複合体を 10 質量%以上含み、上記架橋剤は加硫剤であり、更に、補強性充填剤を含む請求項 34 乃至 47 のいずれかに記載のゴム組成物。

49. 上記補強性充填剤は、カーボンブラック及びシリカの少なくとも一つを含む請求項 48 に記載のゴム組成物。

50. 更にシランカップリング剤を含む請求項 34 乃至 49 のいずれか

に記載のゴム組成物。

51. 更に脂肪酸類を含む請求項34乃至50のいずれかに記載のゴム組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07743

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L7/00, C08L13/00, C08J3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L7/00, C08L13/00, C08J3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPLI "C08L9/00", "C08L7/00", "C08J3/22", "DISPERSION" in abstract

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-052145 A (Agency of Industrial Science and Technology), 09 May, 1975 (09.05.75), Claims; page 1, lower right column, lines 8 to 19 (Family: none)	1-51
A	JP 62-256835 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 09 November, 1987 (09.11.87), Claims (Family: none)	1-51

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 2001 (29.10.01)

Date of mailing of the international search report  
06 November, 2001 (06.11.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L7/00, C08L13/00, C08J3/22

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L7/00, C08L13/00, C08J3/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPLI アブストラクト中の"C08L9/00", "C08L7/00", "C08J3/22", "DISPERSION"

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 50-052145 A (工業技術院長) 9. 5月. 1975 (09. 05. 75) 特許請求の範囲、第1頁右下欄第8行-第19行 ファミリーなし	1-51
A	JP 62-256835 A (豊田合成株式会社) 9. 11月. 1987 (09. 11. 87) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-51

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455